

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 233/64 (2006.01)

G02F 1/361 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710047252.X

[43] 公开日 2008 年 3 月 19 日

[11] 公开号 CN 101143848A

[22] 申请日 2007.10.19

[21] 申请号 200710047252.X

[71] 申请人 中国科学院上海有机化学研究所

地址 200032 上海市徐汇区枫林路 354 号

[72] 发明人 肖吉昌 姜明月 陈超森

[74] 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司

代理人 邬震中

权利要求书 2 页 说明书 10 页

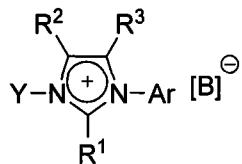
### [54] 发明名称

一种具有推拉电子结构的咪唑类离子盐、制备方法及其用途

### [57] 摘要

本发明涉及一种全新的具有推拉电子结构的咪唑类离子盐及其制备方法。其可以应用于有机晶体类非线性光学材料领域。通过推电子基取代的芳基 N - 取代咪唑与吸电子基取代的卤代芳烃以一定的摩尔比，在有机溶剂及反应温度下反应，可以制得具有推拉电子结构的咪唑类离子盐。此外，将上述离子盐的阴离子与其他阴离子交换可得一系列具有推拉电子结构的离子盐。本发明所述的具有推拉电子结构的咪唑类离子盐是全新的一类离子盐，作为非线性光学材料，具有较大的非线性光学系数及热稳定性。本发明的合成方法具有反应及后处理操作简便、产物纯度高等特点，有很好的应用前景。

1. .一种可应用于非线性光学材料领域的具有推拉电子结构的咪唑类离子盐，其具有如下的结构式：



其中 Y 为芳基、R<sup>4</sup> 单取代或 R<sup>4</sup> 多取代的芳基中的任意一种； R<sup>4</sup> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 直链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 支链烷基、烷氧基、羟基、氨基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基单取代或二 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基取代的氨基以及五到七元的环状仲胺基中的任意一种的给电子基；

所述 B 阴离子；所述阴离子为 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>或 B(Ph)<sub>4</sub><sup>-</sup> 中的任意一种；

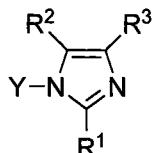
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 或 R<sup>3</sup> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的直链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 的支链烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> 的环烷基、芳基、氟、氯、溴、碘以及其他取代基中的任意一种；

Ar 代表的是 R<sup>5</sup> 单取代或 R<sup>5</sup> 多取代的芳基，R<sup>5</sup> 为硝基、氰基、羧基、醛基、酯基、羰基、磺酰基、氟烷基、含氟芳基中的任意一种的吸电子基；

所述芳基为苯基。

2.一种如权利要求 1 所述的离子盐的合成方法，其特征在于：采用下述（1）或（1）和（2）二种步骤：

（1）在有机溶剂中及 40~180℃ 反应温度下，其步骤是将结构式为



的有推电子基取代的芳基 N-取代咪唑与分子式为 Ar-X 的有吸电子基取代的卤代芳烃反应 0.5 小时~72 小时；上述有推电子基取代的 N-取代咪唑与有吸电子基取代的卤代芳烃的摩尔比为：1: 1~10；

（2）在 0~120℃ 温度下和水、甲醇、乙醇、丙酮、乙腈、氯仿、二氯甲烷中的任意一种或几种的混合溶剂中，将（1）所得的离子盐与含有 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup> 或 B(Ph)<sub>4</sub><sup>-</sup> 的阴离子

的钾盐、钠盐、锂盐或银盐在摩尔比为 1: 1~5 时进行离子交换;

其中, R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>、Y、Ar 和 X 如权利要求 1 所述。

3. 如权利要求 2 所述的离子盐的合成方法, 其特征在于: 步骤(1)反应结束后, 直接过滤得滤渣, 滤渣用有机溶剂洗涤数次, 真空干燥。

4. 如权利要求 2 所述的离子盐的合成方法, 其特征在于: 步骤(2)反应结束后产物经过滤、洗涤或重结晶纯化。

5. 如权利要求 2 所述的离子盐的合成方法, 其特征在于: 所述的步骤(1)中的有机溶剂为乙腈、甲苯、二甲苯、N、N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、六甲基磷酰三胺或 N-甲基吡咯烷酮。

6. 如权利要求 3 所述的离子盐的合成方法, 其特征在于: 所述的有机溶剂为: 氯仿、乙醚、四氢呋喃、乙酸乙酯、二氯甲烷、二氧六环、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、二乙二醇二甲醚或 1,2-二氯乙烷的中等极性的非质子有机溶剂。

7. 一种如权利要求 1 所述的离子盐用于制备非线性光学材料。

# 一种具有推拉电子结构的咪唑类离子盐、制备方法及其用途

## 技术领域

本发明涉及非线性光学材料和离子盐领域，具体是一类全新的具有推拉电子结构的咪唑类离子盐化合物及其制备方法。

## 背景技术

非线性光学材料近几十年来一直是材料研究领域的一个热点。这类材料现在不仅作为频率转换材料在固体激光技术中起着至关重要的作用，而且在信息传输、存储、提取、处理以及显示技术中也得到非常广阔的应用。现有的非线性光学材料按照其化学组成及物理性能大致可分为以下三大类：无机物、有机物及无机—有机复合材料。其中有机物一类又分为：有机晶体和有机聚合物两类。有机晶体类作为非线性材料的优点和缺点都很明显。优点在于：非线性光学系数较大，一般比无机物高1-2个数量级；响应时间短；可以根据要求进行分子设计，比如添加给体或受体取代基，或者拉长分子中的共轭体系等。它的缺点在于热稳定性较低、可加工性较差，从而限制了有机NLO晶体材料的实际应用（J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 15651）。

由有机阳离子和有机或无机阴离子构成的物质，在室温或室温附近呈液态的叫做离子液体，而成固态的则叫做离子盐。离子液体在学术研究和工业生产领域均得到了广泛的应用（离子液体—从基础研究到工业应用，北京：科学出版社，2006）。离子盐作为有机催化剂及反应底物在有机合成领域也取得了很多很好的结果。

本发明所述的具有推拉电子结构的咪唑类离子盐结构特征为：分子内一个N原子上所连基团为给电子的烷基、芳基或有给电子基取代的芳基，另外一个N原子上所连基团为有吸电子基取代的芳基。具有推拉电子结构的咪唑类离子盐其结构符合有机二阶非线性分子的设计理论（Opt. Commun., 1975, 13, 164; Opt. Commun., 1975, 15, 258; Phys. Rev. B, 1975, 12, 4534; Science, 1991,

252:103)，具有如下特征：(1)分子内具有较大的π共轭体系。(2)共轭体系两端分别连有电子给体和电子受体。(3)分子成盐。此类具有推拉电子结构的咪唑类离子盐是全新的一类离子盐，其特殊的电子云排布必会使其具有特殊的物理、化学性质，其在有机合成、催化、非线性光学材料等领域中有很好的应用前景。

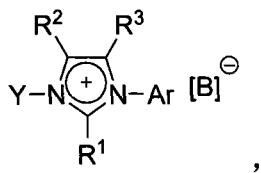
## 发明内容

本发明以克服现有有机晶体类非线性材料的上述缺点为出发点，提供了一系列具有推拉电子结构的离子盐化合物；

本发明的目的还提供一种上述的具有推拉电子结构的离子盐化合物的合成方法；

本发明的另一目的是提供具有推拉电子结构的离子盐化合物，该化合物可以用于新型的有机晶体非线性光学材料。这类材料具有较高的非线性光学系数，且热稳定性良好，加工性好，具有很好的应用前景。

本发明的具有推拉电子结构的咪唑类离子盐的结构式如下：



其中Y为芳基、R<sup>4</sup>单取代或R<sup>4</sup>多取代的芳基中的任意一种；R<sup>4</sup>为C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>直链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>支链烷基、烷氧基、羟基、氨基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基单取代或二C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基取代的氨基以及五到七元的环状仲氨基中的任意一种的给电子基；

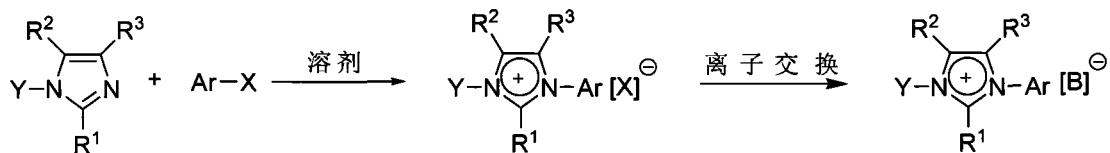
所述B阴离子；所述阴离子为F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、或B(Ph)<sub>4</sub><sup>-</sup>中的任意一种；

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>或R<sup>3</sup>为C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>的直链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>的支链烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>的环烷基、芳基、氟、氯、溴、碘以及其他取代基中的任意一种；

Ar代表的是R<sup>5</sup>单取代或R<sup>5</sup>多取代的芳基，R<sup>5</sup>为硝基、氰基、羧基、醛基、酯基、羰基、磺酰基、氟烷基、含氟芳基中的任意一种的吸电子基；

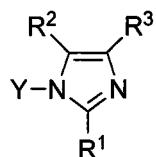
所述芳基为苯基。

本发明的上述具有推拉电子结构的离子盐的合成方法，其反应通式如下：



采用下述（1）或（1）和（2）二种步骤：

（1）在有机溶剂中及 40~180℃ 反应温度下，其步骤是将结构式为



的有推电子基取代的芳基 N-取代咪唑与分子式为 Ar-X 的有吸电子基取代的卤代芳烃反应 0.5 小时~72 小时；上述有推电子基取代的 N-取代咪唑与有吸电子基取代的卤代芳烃的摩尔比为：1: 1~1: 10；

（2）在 0~120℃ 温度下和水、甲醇、乙醇、丙酮、乙腈、氯仿、二氯甲烷中的任意一种或几种的混合溶剂中，将（1）所得的离子盐与含有  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 、 $\text{SCN}^-$  或  $\text{B}(\text{Ph})_4^-$  的阴离子的盐在摩尔比为 1: 1~5 时进行离子交换；

其中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 、Y、Ar 和 X 如前所述。

上述步骤（1）合成方法中反应溶剂为乙腈、甲苯、二甲苯、N、N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、六甲基磷酰三胺（HMPA）、N-甲基吡咯烷酮。

上述合成方法中建议步骤（1）反应结束后进一步纯化，直接过滤得滤渣，滤渣用有机溶剂洗涤数次，真空干燥。后处理所用有机洗涤溶剂推荐为氯仿、乙醚、四氢呋喃、乙酸乙酯、二氧六环、N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、二乙二醇二甲醚、1,2-二氯乙烷等中等极性的非质子有机溶剂。

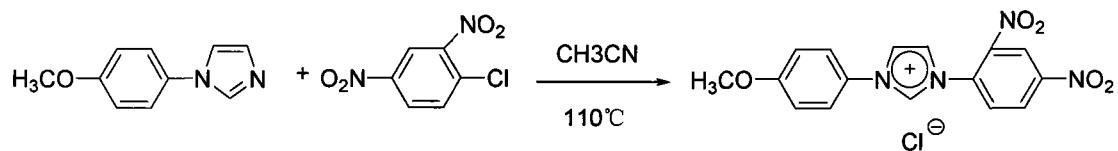
此外，将上述离子盐与含有  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ 、 $\text{B}(\text{Ph})_4^-$  等的钾盐、钠盐、锂盐或银盐溶于一定的溶剂中进行搅拌，反应结束后，经过滤、洗涤或重结晶等操作可进一步纯化得系列具有推拉电子结构的咪唑类离子盐。

本发明中的离子盐是全新的一类具有推拉电子结构的咪唑类离子盐，作为非线性光学材料，具有较大的非线性光学系数及热稳定性。本发明的合成方法具有反应及后处理操作简便、产物纯度高等特点，有很好的应用前景。

### 具体实施方式

下面通过具体实施例进一步描述本发明的实施方式，但不限于以下实施例。

#### 实施例 1：N-(对甲氧基苯基)-N'-(2, 4-二硝基苯基)咪唑氯盐的制备



在封管内加入 1mmol N-(对甲基苯基)咪唑，1.1mmol 2, 4-二硝基氯苯及 1ml 乙腈，旋紧封管旋塞，于 110℃ 油浴下搅拌反应 4 小时。停止加热待反应体系冷却后，过滤，滤渣用乙醚洗涤数次，得白色固体产物。收率 90%。

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub>) δ (ppm) 10.37 (s, 1H, ---NH), 9.06 (d, 1H, J=2.4Hz), 8.91 (d-d, 1H, J=2.4Hz, J=8.7Hz), 8.55 (s, 1H) 8.40 (s, 1H), 8.37 (s, 1H), 7.83 (d, 2H, J=8.4Hz), 7.23 (d, 2H, J=8.4Hz), 3.85 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>)

MS (ESI) M/Z (%) 314.2 (M<sup>+</sup>)

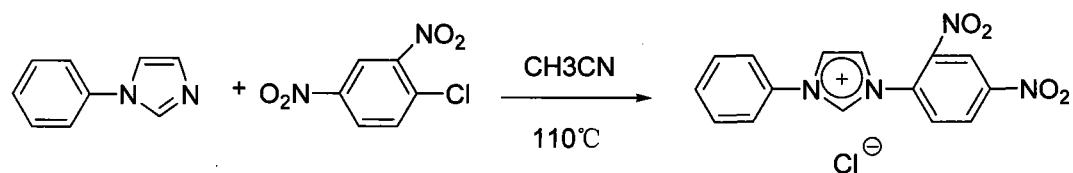
IR (KBr)

v 3402, 3140, 3021, 2886, 2771, 1849, 1665, 1618, 1508, 1358, 1250, 1078, 1017, 953, 897, 860, 773, 662, 530

UV (乙醇, alcohol): λ (max)=265nm

EA. 实测值: C, 50.78; H, 3.68; N, 14.59; 理论值: C, 51.01; H, 3.48; N, 14.87。

#### 实施例 2：N-苯基-N'-(2, 4-二硝基苯基)咪唑氯盐的制备



在封管内加入 1mmol N-苯基咪唑，1.1mmol 2, 4-二硝基氯苯及 1ml 乙腈，旋

紧封管旋塞，于110℃油浴下搅拌反应2小时。停止加热待反应体系冷却后，过滤，滤渣用乙醚洗涤数次，得白色固体产物。收率82%。

<sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O) δ (ppm) 9.21 (s, 1H), 8.77 (d, 1H, J=9.6Hz), 8.09 (br, 2H, ) 7.95 (s, 1H), 7.61 (m, 5H)

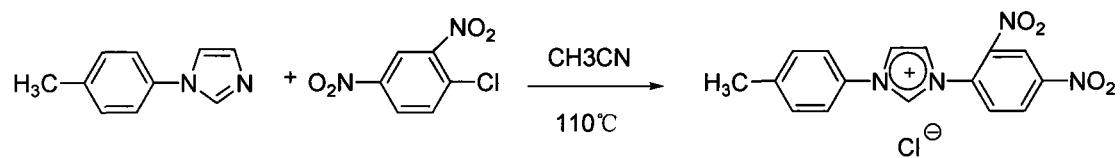
MS (ESI) M/Z(%) 311.2 (M<sup>+</sup>)

IR (KBr) ν 3029, 2878, 2785, 1859, 1607, 1549, 1494, 1457, 1350, 1260, 1147, 1085, 899, 837, 778, 760, 738, 688, 653, 521.

UV (alcohol) : λ (max)=237nm

EA. 实测值: C, 52.00; H, 3.24; N, 16.38; 理论值: C, 51.96; H, 3.20; N, 16.16。

### 实施例3: N-(对甲基苯基)-N'-(2,4-二硝基苯基)咪唑氯盐的制备



在封管内加入1mmol N-(对甲基苯基)咪唑，1.1mmol 2,4-二硝基氯苯及1ml乙腈，旋紧封管旋塞，于110℃油浴下搅拌反应12小时。停止加热待反应体系冷却后，过滤，滤渣用乙醚洗涤数次，得白色固体产物。收率87%。

<sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O) δ (ppm) 9.21 (s, 1H), 8.78 (d, 1H, J=8.4Hz), 8.11 (d, 1H, J=8.4Hz) 8.07 (s, 1H), 7.97 (s, 1H) 7.54 (d, 2H, J=8.4Hz), 7.56 (d, 2H, J=8.4Hz) 2.36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

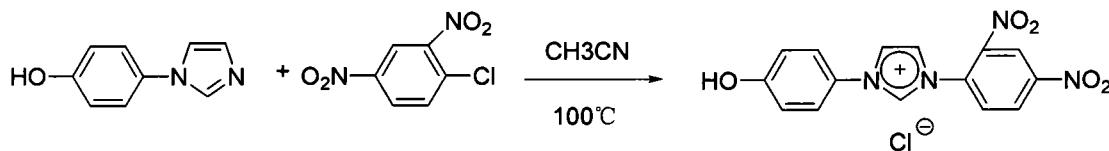
MS (ESI) M/Z(%) 325.2 (M<sup>+</sup>)

IR (KBr) ν 3495, 3247, 3167, 3058, 2778, 1983, 1774, 1621, 1508, 1357, 1242, 1067, 956, 911, 815, 739, 651, 624, 523

UV (alcohol) : λ (max)=238nm

EA. 实测值: C, 53.16; H, 3.68; N, 15.31; 理论值: C, 53.27; H, 3.63; N, 15.53。

#### 实施例 4: N-(对羟基苯基)-N'-(2, 4-二硝基苯基)咪唑氯盐的制备



在一个封管内加入 1mmol N-(对羟基苯基)咪唑，1.1mmol 2, 4-二硝基氯苯及 1ml 乙腈，旋紧封管旋塞，于 100℃油浴下搅拌反应 12 小时。停止加热待反应体系冷却后，过滤，滤渣用乙醚洗涤数次，得白色固体产物。收率 72%。

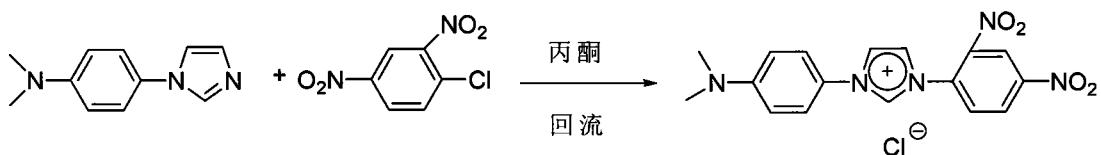
<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>SOD<sub>3</sub>) δ (ppm) 10.32 (s, 1H), 9.08 (d, 1H, J=2.1Hz), 8.93 (d-d, 1H, J=9.0Hz, J=2.4Hz) 8.52 (s, 1H), 8.40 (d, 1H, J=9.0Hz) 8.39 (s, 1H), 7.71 (d, 2H, J=9.0Hz) 7.07 (d, 2H, J=9.0Hz)

UV (alcohol) : λ (max)=240nm

IR (KBr) ν 3434, 3154, 3127, 2567, 2444, 1969, 1898, 1764, 1621, 1450, 1358, 1280, 1225, 1150, 1069, 952, 906, 865, 845, 746, 684, 642, 627, 549, 524.

EA 实测值：C, 49.91; H, 3.13; N, 15.77; 理论值：C, 49.67; H, 3.06; N, 15.45。

#### 实施例 5: N-(对二甲氨基苯基)-N'-(2, 4-二硝基苯基)咪唑氯盐的制备

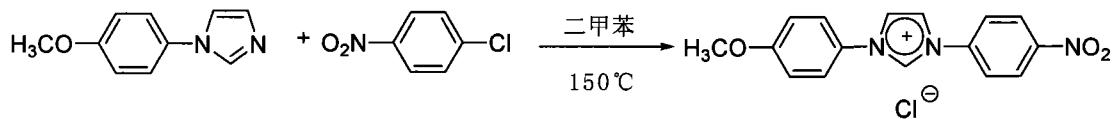


在一个烧瓶内加入 1mmol N-(对二甲氨基苯基)咪唑，1.1mmol 2, 4-二硝基氯苯及 10ml 丙酮，于油浴加热下回流反应 8 小时。停止加热待反应体系冷却后，过滤，滤渣用乙醚洗涤数次，得红色固体产物。收率 80%。

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub>) δ (ppm) 10.35 (s, 1H), 9.05 (s, 1H), 8.92 (d, 2H, J=9.0Hz) 8.52 (s, 1H), 8.40 (d, 1H, J=8.7Hz) 8.37 (s, 1H) 7.68 (d, 2H, J=9.3Hz) 7.90 (d, 2H, J=9.3Hz), 2.99 (s, 6H)

EA 实测值：C, 52.61; H, 4.04; N, 17.45; 理论值：C, 52.38; H, 4.14; N, 17.97。

**实施例 6: N-(对甲氧基苯基)-N'-(对硝基苯基)咪唑氯盐的制备**



在一个封管内加入 1mmol N-(对甲氧基苯基)咪唑, 1.1mmol 对硝基氯苯及 1ml 二甲苯, 旋紧封管旋塞, 于 150℃ 油浴下搅拌反应 48 小时。停止加热待反应体系冷却后, 过滤, 滤渣用乙醚洗涤数次, 得白色固体产物。收率 52%。

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>SOD<sub>3</sub>) δ (ppm) 10.51 (s, 1H), 8.69 (s, 1H), 8.57 (d, 2H, J=9.3Hz) 8.55 (s, 1H), 8.24 (d, 2H, J=9.3Hz) 7.87 (d, 2H, J=9.0Hz), 7.26 (d, 2H, J=9.0Hz) 3.87 (s, 1H, OCH<sub>3</sub>)

EA 实测值: C, 57.79; H, 4.30; N, 12.67; 理论值: C, 57.93; H, 4.25; N, 12.67。

**实施例 7: N-(对甲氧基苯基)-N'-(2,4-二硝基苯基)咪唑六氟磷酸盐的制备**



在烧瓶中将 1mmol N-(对甲氧基苯基)-N'-(2,4-二硝基苯基)咪唑氯盐溶于 10ml 丙酮与水的混合溶液中, 丙酮与水的体积比为 1:1。将 1.1mmol KPF<sub>6</sub> 溶于 5ml 水中, 再搅拌下, 慢慢滴入到反应体系中。滴毕, 继续于室温搅拌 4 小时。停止反应后, 反应液减压除去丙酮, 所剩水与产物分层, 分出产物, 水层用二氯甲烷萃取三次, 合并产物与萃取液, 此有机液再用水洗涤三次。减压除去溶剂, 即得产物。收率 95%。

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>) δ (ppm) 10.31 (s, 1H, --NH), 9.47 (d, 1H, J=2.7Hz), 9.23 (d-d, 1H, J=2.7Hz, J=8.7Hz), 8.75 (d, 1H, J=8.7Hz) 8.72 (d, 1H, J=1.8Hz) 8.65 (d, 1H, J=1.8Hz) 8.11 (d, 2H, J=9.0Hz) 7.53 (d, 2H, J=9.0Hz) 4.20 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>)

<sup>19</sup>F NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>) δ -71.34 (d, 6F, J=706.7)

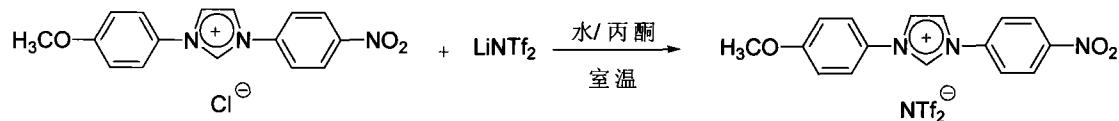
IR (KBr) ν 3173, 2942, 2879, 2851, 1885, 1620, 1582, 1460, 1345, 1256, 1185,

1073, 1017, 962, 866, 732, 694, 638, 559.

UV (alcohol) :  $\lambda$  (max)=250nm

EA. 实测值: C, 39.50; H, 2.58; N, 11.51; 理论值: C, 39.52; H, 2.69; N, 11.52。

**实施例 8: N- (对甲氧基苯基) -N' - (对硝基苯基) 咪唑三氟甲基硫酰胺盐的制备**



在烧瓶中将 1mmolN- (对甲氧基苯基) -N' - (对硝基苯基) 咪唑氯盐溶于 10ml 丙酮与水的混合溶液中，丙酮与水的体积比为 1: 1。将 1.1mmolLiNTf<sub>2</sub> 溶于 5ml 水中，再搅拌下，慢慢滴入到反应体系中。滴毕，继续于室温搅拌 4 小时。停止反应后，反应液减压除去丙酮，所剩水与产物分层，分出产物，水层用二氯甲烷萃取三次，合并产物与萃取液，此有机液再用水洗涤三次。减压除去溶剂，即得产物。收率 85%。

<sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 9.46(s, 1H), 8.45(d, 2H, J=8.7Hz), 7.95(d, 2H, J=8.7Hz) 7.90(s, 1H) 7.76(s, 1H), 7.61(d, 2H, J=8.7Hz) 7.09(d, 2H, J=8.7Hz), 3.89(s, 3H)

<sup>19</sup>FNMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -78.84(s, 6F)

EA. 实测值: C, 37.68; H, 2.54; N, 9.59 理论值: C, 37.50; H, 2.45; N, 9.72。

表一列出一些合成的新型离子盐(液体)的二阶超极化率  $\beta$  值。测试中采用激光波长为 1064nm, 以对硝基苯胺标准分子 (PNA) 作参比, (在四氢呋喃中对硝基苯胺  $\beta$  值  $21.4 \times 10^{-30}$  esu, 所有样品都在四氢呋喃溶剂中配制。测试条件: (1) HRS 及紫外溶剂: 四氢呋喃 (THF); (2) HRS 测量采用的最大浓度:  $1 \times 10^{-3}$  M, 浓度梯度采用逐步减半的方法。 $\beta$  的单位为  $10^{-30}$  esu, 计算时已去除荧光影响。

表一: 一些合成的新型离子盐(液体)的二阶超极化率  $\beta$  值

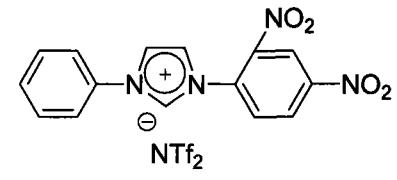
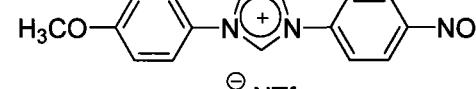
样品	$\beta$ ( $*10^{-30}$ esu) (1064nm)	$\Lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\beta_0$ ( $*10^{-30}$ esu)

PNA	21. 4		
	151	240	114
	214	240	161
	158	240	119
	140	240	105

表二列出一些合成的新型离子盐的热稳定性数据，离子盐的热稳定性由热重分析（TGA）来表征：在 N<sub>2</sub> 气氛中，升温速率为 10° C/min，热分解温度（Td）取热失重 5% 时的温度数据。

表二一些合成的新型离子盐的热重分析（TGA）数据

样品	Td(° C)
	350. 12
	310. 86

	375.22
	395.10

从表一所示数据可见，此类具有推拉电子结构的离子盐具有较高的非线性极化系数，从表二所示数据可见，此类具有推拉电子结构的离子盐具有良好的热稳定性。即具有较高的非线性极化系数，又具有良好的热稳定性，此类具有推拉电子结构的离子盐在非线性光学材料领域必有很好的应用前景。